

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ E 3511706 A1

⑤1 Int. Cl. 4:
G 01 N 27/46
G 01 N 27/48
G 01 N 17/00

⑳ Aktenzeichen: P 35 11 706.0
㉔ Anmeldetag: 29. 3. 85
㉕ Offenlegungstag: 2. 10. 86

DE 3511706 A1

㉚ Anmelder:

Heusler, Konrad, Prof.Dr., 3392 Clausthal-Zellerfeld,
DE

㉜ Vertreter:

Münich, W., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Neidl-Stippler,
C., Dipl.-Chem.Dr.phil.nat., Pat.-Anw.; Schiller, W.,
Dr., Rechtsanw., 8000 München

㉚ Erfinder:

Heusler, Konrad E., Prof. Dr.; Nachstedt, Klaus;
Krebs, Marlin, 3392 Clausthal-Zellerfeld, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren und Vorrichtung zur Prüfung von elektrisch isolierenden Schutzschichten auf Metallteilen

DE 3511706 A1

20.03.85

Dres.

MÜNICH · NEIDL-STIPPLER · SCHILLER
ANWALTSKANZLEI

3511706

Dres. Münich · Neidl-Stippler · Schiller
Willibaldstraße 36/38 · D-8000 München 21

Tel.: (089) 5808049 · Telex: 528464 wmu
Telefax (autom. Gr. 3/2): (089) 5807275

An das
Deutsche Patentamt

8000 München 2

PATENTANWÄLTE:
WILHELM-L. MÜNICH
Dipl.-Physiker, Dr.
CORNELIA E. NEIDL-STIPPLER
Dipl.-Chemiker, Dr.
RECHTSANWALT:
WALTER O. SCHILLER
Dr. jur.

Ihr Zeichen
Your ref.

Ihr Schreiben vom
Your letter

Unser Zeichen
Our ref.

Datum
date

Neuanmeldung

F 18/85

20.3.1985

Anmelder:
Prof. Dr. K.E. Heusler, 3392 Clausthal-Zellerfeld

Bezeichnung:
Verfahren und Vorrichtung zur Prüfung von elektrisch isolierenden Schutzschichten auf Metallteilen

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Prüfung von elektrisch isolierenden Schutzschichten auf Metallteilen, die mit einer Gegenelektrode eine elektrolytische Zelle bilden, und an die ein Strom oder eine Spannung angelegt wird, dadurch gekennzeichnet, daß zur quantitativen Prüfung der Schutzschicht ein Konstantstrom- oder Konstantspannungsimpuls kurzer Dauer angelegt und die zeitliche Änderung der an der elektrolytischen Zelle anliegenden Spannung bzw. des durch die Zelle fließenden Stroms während und kurz nach der Dauer des Impulses erfaßt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß die zeitliche Änderung der
Spannung bzw. des Stroms erfaßt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, daß zur quantitativen Prüfung der
Schutzschicht bei einem Konstantstromimpuls die Höhe des
Spannungssignals bzw. bei einem Konstantspannungsimpuls die
Höhe des Stromsignals zu einem bestimmten Zeitpunkt heran-
gezogen wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet, daß dieser Zeitpunkt der Zeitpunkt
des Endes des Impulses ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, daß die Impulsdauer kleiner als
10 sec ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet, daß die Impulsdauer kleiner als
1 sec ist.

7. Vorrichtung zur Prüfung von elektrisch isolierenden
Schutzschichten auf Metallteilen, mit einem Elektrolytbehäl-
ter und einer Gegenelektrode, die mit dem zu prüfenden Me-
tallteil eine elektrolytische Zelle bilden, und einem Span-
nungs- oder Stromgeber,
dadurch gekennzeichnet, daß der Spannungs- oder Stromgeber
einen Konstantspannungs- oder Konstantstromimpuls kurzer
Dauer an die Zelle anlegt, und eine Auswerteeinheit die
zeitliche Änderung des durch die Zelle fließenden Stroms
bzw. der an der Zelle anliegenden Spannung während der Dauer
des Impulses und kurze Zeit nach dem Abschalten des Impulses
erfaßt und aus der zeitlichen Änderung quantitative Aussagen

über die Schutzschicht ermittelt.

8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Auswerteeinheit einen Endwertspeicher aufweist, der den Endwert des Stroms und der Spannung während eines Konstantspannungs- bzw. Stromimpulses erfaßt.

9. Vorrichtung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine dritte Elektrode als Bezugselektrode vorgesehen ist, und die zwischen der Bezugselektrode und dem Metallteil anliegende Spannung gemessen oder vorgegeben wird.

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Bezugselektrode eine Haber-Luggin-Kapillare aufweist.

11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß zur Prüfung von größeren Metallteilen der die Gegenelektrode und gegebenenfalls eine Bezugselektrode enthaltende Elektrolytbehälter dicht auf das zu untersuchende Teil aufgesetzt und über dieses verschoben wird.

12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß zur Prüfung eines innenbeschichteten Behälters dieser mit Elektrolyt gefüllt und die Gegenelektrode eingesetzt wird.

13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß zur Prüfung von lackierten Drähten eine Vorschubeinrichtung die Drähte durch den Elektrolytbehälter zieht, und die Auswerteeinheit die Impulsdauer und Impulswiederholfrequenz in Abhängigkeit von der

Vorschubgeschwindigkeit einstellt.

14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 13,
dadurch gekennzeichnet, daß der Auswerteinheit eine Steuer-
einheit nachgeschaltet ist, die den Beschichtungsvorgang in
Abhängigkeit von dem Ergebnis steuert.

B e s c h r e i b u n g

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Prüfung von elektrisch isolierenden Schichten auf Metallteilen gemäß dem Oberbegriff der Patentansprüche 1 bzw. 7.

Derartige elektrisch isolierende Schichten werden häufig als Korrosions-Schutzschichten verwendet. Bei vielen Anwendungsfällen wird der Korrosionsprozeß des Metalls im wesentlichen nicht durch eine chemische Veränderung der Lackschicht im flüssigen korrosiven Medium hervorgerufen, sondern durch Poren in der Schutzschicht oder Fehler während des Beschichtungsvorgangs.

Deshalb sind eine Reihe von Verfahren und Vorrichtungen zur Prüfung von elektrisch isolierenden Schutzschichten auf Metallteilen vorgeschlagen worden. Beispielsweise sind Untersuchungen zur Messung der Korrosion an Lebensmittel- und Getränkedosen bekannt, deren Grundlagen die Messung der Kurzschlußstromdichte in Verbindung mit Potentialmessungen (O. Maerks, H.K. Ziegler, Dosenkorrosion und ihre Messung, Neue Verpackung 7, 936, 1974), die Messungen der Ruhepotentialänderungen von Weißblechdosen als Funktion der Lagerzeit (O. Maerks, Messung der anodischen Zinnauflösung an Fehlstellen der Lackierung von Weißblech, Verpackungsrundschau 25, Nr. 11, 83, 1974), die Untersuchung der Ruhepotentialverschiebung bei Ultraschallbehandlung (Untersuchungen zum Verlauf lokalisierter korrosionsverzinnem Feinstblech, AIP - Projekt Nr. 4633, Fraunhofer-Institut für Lebensmitteltechnologie und Verpackung, 1983), die Messung des anodischen Auflösungsstromes bei potentiostatischer Polarisierung (M. Tsurumaru, Y. Suzuki, A. Nunokawa, Determining the portion of uncovered iron on coated steel sheets, Japan Appl. 79/105, 081; 20. Aug. 1979, Fr. Demande 2, 463, 929 (Cl. G01N17/00);

20.3.1985

- 06 -

3511706

F18/85

27. Febr. 1981, sowie Wechselstromimpedanzmessungen (F. Mansfeld, M.W. Kendig, S. Tsai, Evaluation of corrosion behavior of AC-impedance measurements Corrosion-NACE 38 No. 9, 478, 1982) zur Untersuchung der Veränderung des Polarisationswiderstandes während des Korrosionsvorgangs sind. Alle diese Untersuchungen sind zeitaufwendig und können nur an Stichproben durchgeführt werden. Der Zeitaufwand für eine Messung schwankt zwischen mehreren Minuten und einigen Tagen.

Ferner ist aus der DIN 46 453, Teil 1, S. 11, ein Verfahren zur Prüfung lackisolierter Drähte aus Kupfer bekannt, von dem bei der Formulierung des Oberbegriffs des Patentanspruchs 1 ausgegangen wird. Gemäß der DIN-Vorschrift wird der lackisierte Draht mit einer Geschwindigkeit von 0,25 m/s durch mit einer Natriumsulfatlösung getränkte Filzstreifen in einer Metallwanne gezogen. Dabei wird eine Spannung von 100 V zwischen Draht und Wanne angelegt. Es werden nicht mehr als 10 Stromstöße mit einer Dauer von 40 m/s erfaßt.

Bei der Lackprüfung von Drähten nach DIN 46 453 kann nur die Fehlerzahl ermittelt werden. Eine quantitative Prüfung der Qualität der Schutzschicht ist nicht möglich, so daß nicht zwischen kleinen Fehlern, die für Verbrauchsgüter tolerierbar sind, und Fehlern, die nicht mehr tolerierbar sind, unterschieden werden kann. Darüberhinaus muß mit einer vergleichsweisen hohen Spannung in der Größenordnung von 100 V gearbeitet werden, durch die gegebenenfalls eine fehlerhafte Beschichtung weiter geschädigt werden kann.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 derart weiterzubilden, daß die Qualität der Beschichtung beurteilt werden kann. Darüberhinaus soll das erfindungsgemäße

Verfahren sowie die erfindungsgemäße Vorrichtung ein schnelles Arbeiten ermöglichen, so daß auch während eines Beschichtungsvorgangs eine Qualitätsprüfung möglich ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die in den kennzeichnenden Teilen der Patentansprüche 1 bzw. 7 angegebenen Merkmale gelöst. Erfindungsgemäß wird zur quantitativen Prüfung der Schutzschicht ein Konstantstrom- oder Konstantspannungsimpuls kurzer Dauer angelegt und die zeitliche Änderung der an der elektrolytischen Zelle anliegenden Spannung bzw. des durch die Zelle fließenden Stroms während und kurz nach nach der Dauer des Impulses erfaßt. Die erfindungsgemäß durchgeführte Analyse des Potential-Zeit-Verhaltens der mit einem Elektrolyten in Berührung stehenden beschichteten Metallfläche nach einem galvanostatischen Strom- bzw. potentiostatischen Spannungsimpuls erlaubt eine quantitative Beurteilung der Qualität der Schutzschicht, d.h. der Schichtdicke und der Dichte und Größe der Fehler in Zeiträumen, die höchstens in der Größenordnung Sekunden, in der Regel jedoch unter einer Sekunde liegen. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt damit auch eine Steuerung eines Beschichtungsprozesses beispielsweise in der Form, daß mangelhaft beschichtete Teile aussortiert und einer erneuten Beschichtung zugeführt werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die Vorrichtung haben den nicht erwarteten Vorteil, daß mit nahezu beliebigen Elektrolyten gearbeitet werden kann; insbesondere ist es bei der Prüfung beispielsweise von Cola-Dosen möglich, mit Cola als Elektrolyten zu arbeiten; damit kann der Einfluß des eingefüllten Getränks auf die Beschichtung während der Lagerzeit untersucht werden.

Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher beschrieben, in der zeigen:

- Fig. 1 ein Blockschaltbild eines ersten Ausführungsbeispiels der Erfindung,
- Fig. 2 ein Blockschaltbild eines zweiten Ausführungsbeispiels der Erfindung,
- Fig. 3 und Fig. 4 Modifikationen der in den Fig. 1 und 2 gezeigten Ausführungsbeispiele, bei denen eine rein digitale Auswertung erfolgt,
- Fig. 5 den Meßaufbau bei der Prüfung von Dosen,
- Fig. 6a und 6b den Meßaufbau bei der Prüfung von beschichteten Flächen,
- Fig. 7 den Meßaufbau bei der Prüfung von beschichteten Drähten,
- Fig. 8 und 9 mit dem erfindungsgemäßen Verfahren bzw. der erfindungsgemäßen Vorrichtung erhaltene Ergebnisse.

Die Fig. 1 und 2 zeigen ein erstes Ausführungsbeispiel der Erfindung. Dabei zeigt Fig. 1 insbesondere eine Schaltung, bei der mit Konstantstrom-Impulsen gearbeitet wird, während bei der in Fig. 2 gezeigten Schaltung Konstant-Spannungsimpulse angelegt werden. Hierzu befindet sich ein zu prüfendes beschichtetes Metallteil M in einer mit einem Elektrolyten 1 gefüllten Wanne 2, in der ferner eine Gegenelektrode G angeordnet ist.

Bei der in Fig. 1 gezeigten Schaltung werden mittels eines Konstantstromgebers 11 an die Gegenelektrode Konstantstrom-Impulse angelegt. Hierzu ist ein mit dem Konstantstromgeber 11 verbundener Impulsgenerator 12 vorgesehen, der wahlweise manuell (Bauelement 13) oder automatisch (Bauelement 14) getriggert werden kann.

20.3.198

- 89 -

3511706

F18/85

Die durch die Konstantstrom-Impulse zwischen der Gegenelektrode G und dem auf ein Bezugspotential gelegten zu prüfenden Metallteil M anstehende Spannung V wird mit einem Vorverstärker 15 verstärkt. Der Maximalwert der während eines Impulses entstehenden Spannung wird mit einem Spitzenwertspeicher 16 gespeichert, der hierzu mit dem Impulsgenerator 12 verbunden ist und mittels eines Millivoltmeters 17 angezeigt.

Die in Fig. 2 gezeigte Schaltung weist anstelle des Konstantstromgebers einen Konstantspannungsgeber 11b sowie eine Bezugselektrode BE, die beispielsweise eine Haber-Luggin-Kapillare sein kann, auf. Mittels der Gegenelektrode G, der Bezugselektrode BE und des zu prüfenden Metallteils wird eine Dreipunkt-Schaltung realisiert, mit der Leitungseinflüsse etc. weitgehend eliminiert werden können. Das Zeitverhalten der an einem Widerstand R abfallenden Spannung wird wieder mit dem Spitzenwertspeicher 16 erfaßt und der während eines Impulses auftretende Spitzenwert gespeichert und mit dem Millivoltmeter 17 angezeigt. Die restlichen Bauelemente entsprechen den in Fig. 1 dargestellten, so daß auf eine Beschreibung verzichtet werden kann.

Bei den in Fig. 3 und 4 gezeigten Modifikationen der in den Fig. 1 und 2 dargestellten Ausführungsbeispiele wird das Zeitverhalten der zu messenden Größen mittels eines schnellen Analog/Digital-Wandlers 18 in einen digitalen Wert umgesetzt und an einen Computer 19 angelegt, der die quantitative Prüfung der zeitlichen Änderung der Meßgröße durchführt.

In den Fig. 5 bis 7 sind verschiedene Ausführungsformen des Elektrolytbehälters für unterschiedliche zu prüfende beschichtete Metallteile dargestellt.

Bei der in Fig. 5 gezeigten Prüfung von innenbeschichteten Getränkedosen, beispielsweise von Cola-Dosen, kann der Elektrolyt einfach in die zu prüfende Getränkedose eingefüllt werden. Die Außenwand der Metalldose 31 kann beispielsweise dadurch geerdet werden, daß sie auf eine elektrisch leitende Unterlage 32 gestellt wird. In die Getränkedose wird die Gegenelektrode G eingebracht und die Prüfung mit einer der in den Fig. 1 bis 4 gezeigten Schaltungen durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat bei der Prüfung von Getränkedosen den besonderen Vorteil, daß die Prüfung mit dem später einzufüllenden Getränk als Elektrolyt durchgeführt werden kann. Insbesondere Cola ist als Elektrolyt ohne weiteres geeignet, so daß das erfindungsgemäße Verfahren nicht nur die Prüfung des Beschichtungsvorgangs während der Herstellung der Getränkedosen, sondern auch das Zeitstandsverhalten von gefüllten Getränkedosen unter realen Bedingungen erlaubt.

Die Fig. 6a und 6b zeigen eine Möglichkeit, das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Prüfung von beschichteten Flächen zu verwenden. Dabei wird ein Elektrolytbehälter 2 verwendet, dessen Querschnittsfläche wesentlich kleiner als die des zu prüfenden Blechs ist. Der Elektrolytbehälter 2 wird auf das Blech aufgesetzt und mit einer Dichtung³³ abgedichtet, so daß auch bei senkrecht gestelltem Blech kein Elektrolyt austreten kann. Der Elektrolytbehälter 2 wird dann beispielsweise kontinuierlich über das zu prüfende Blech verschoben. Bei der in Fig. 6b gezeigten Ausführungsform sind Saugnäpfe vorgesehen, mit denen der Elektrolytbehälter 2 an dem zu prüfenden Bereich des beschichteten Blechs befestigt wird.

Fig. 7 zeigt eine weitere Ausführungsform zur Prüfung von beschichteten Drähten. Mittels Rollen 35, 36, 37 und 38 wird

20.3.1985

- 11 -

3511706

F18/85

der beschichtete Draht durch einen Elektrolytbehälter 2 gezogen, in dem sich in an sich bekannter Weise die Gegenelektrode G sowie ein Elektrolyt 1 befinden.

Bei der Prüfung von bewegten Bauteilen kann zusätzlich zu der Prüfung mit Impulsen auch mit Konstantspannung oder Konstantstrom gearbeitet werden und das Zeitstandsverhalten in Abhängigkeit von der Relativ-Vorschubgeschwindigkeit des Bauteils gegen den Elektrolytbehälter gemessen werden.

Die Fig. 7 und 8 zeigen im gleichen Maßstab aufgetragene Potential-Zeit-Verläufe von lackierten Innenflächen von Getränkedosen während eines galvanostatischen Impulses von $20 \text{ A}/\mu$ und einer Impulsdauer von 12 m/s gemessen wurden. Während die Kurven a und b annähernd kapazitives Verhalten der Deckschicht zeigen und das sich aufbauende Potential einen relativ hohen Endwert erreicht, zeigen die Kurven c und d eine deutliche Abflachung des Potentialanstiegs zwischen 1,5 und 2 Volt, der auf beginnende Metallauflösung und Sauerstoffentwicklung in kleinen Poren der Deckschicht hinweist. Der erreichte Endwert des Potentials für die Messungen c und d liegt ca. 30% unter dem Endwert für die Messungen a und b. Der Potentialzeitverlauf der Kurve e dagegen weist ein zu den Kurven a bis d verschiedenes Ruhepotential, kaum kapazitives (lineares) Verhalten sowie einen Potentialendwert auf, der weniger als 10% der Endwerte der Messungen a und b erreicht. Die Kurvenverläufe a und b sind einer guten Lackierung zuzuordnen, die Kurven c und d einer gerade noch tolerierbaren Beschichtung. Der Kurvenverlauf des Potentials der Kurve e ist einer mangelhaften Lackierung zuzuordnen, die dem Metall keinen ausreichenden Korrosionsschutz während einer begrenzten Lagerzeit bietet.

Fig. 8 zeigt nochmals eine Kurve a einer als "gut beschich-

20.3.1985

- 12 -

3511706

F18/85

tet" zu bezeichnenden Getränkedose. Ein mechanisch herbeigeführter Lackschaden mit einer Fläche von $0,05 \text{ mm}^2$ führt zu dem Potentialverlauf b. Bei einer untersuchten Gesamtlackfläche von ca. 26000 mm^2 ist das erfindungsgemäße Verfahren damit in der Lage, ohne jede Schwierigkeit Fehlerflächen zu erkennen, die etwa $2 \cdot 10^{-6}$ der Gesamtfläche betragen.

Vorstehend ist die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen ohne Beschränkung der Allgemeinheit beschrieben worden.

^{13.}
- Leerseite -



Nummer: 35 11 706
Int. Cl. 4: G 01 N 27/48
Anmeldetag: 29. März 1985
Offenlegungstag: 2. Oktober 1986

-17-

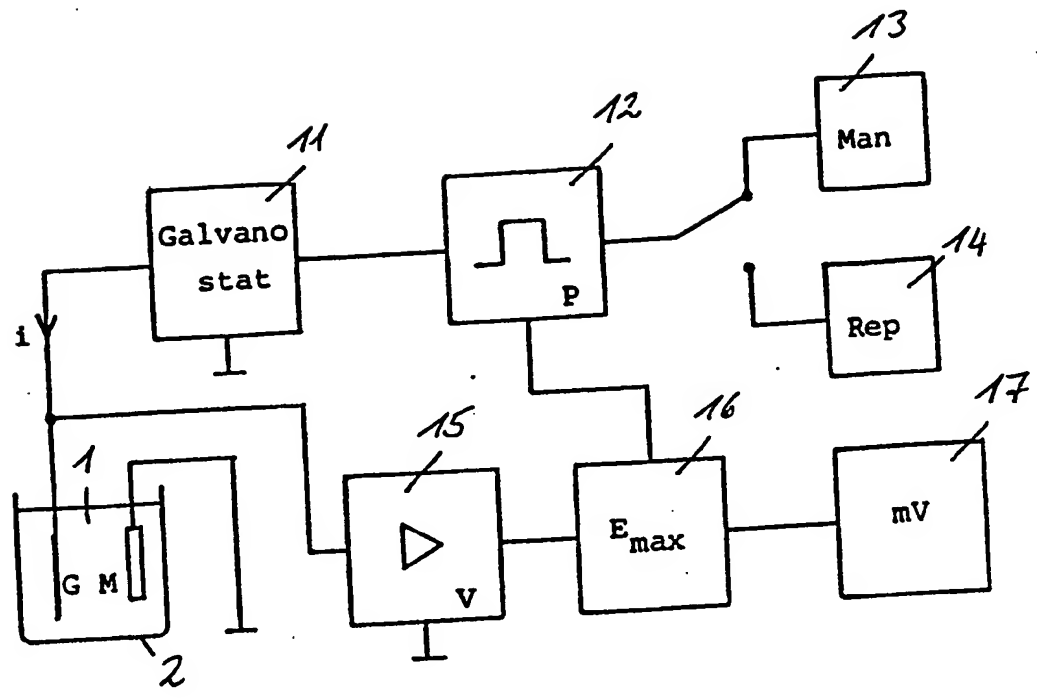


Fig 1

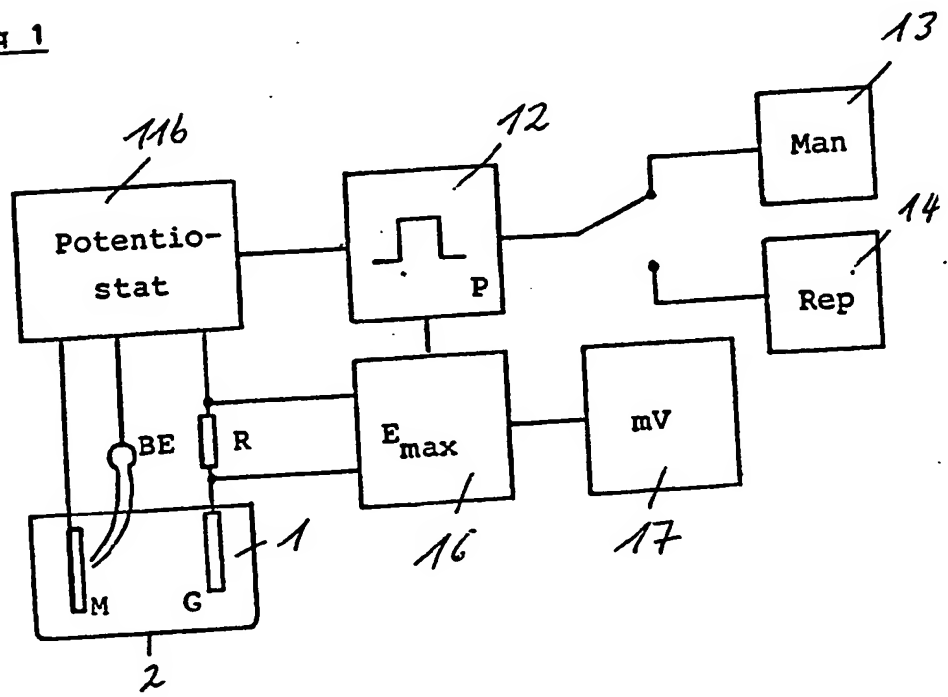


Fig 2

200000

3511706

14

- 15

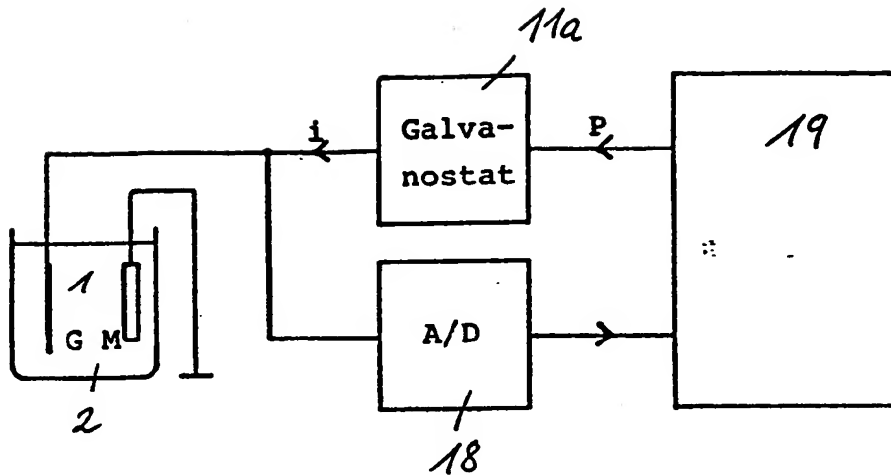


Fig 3

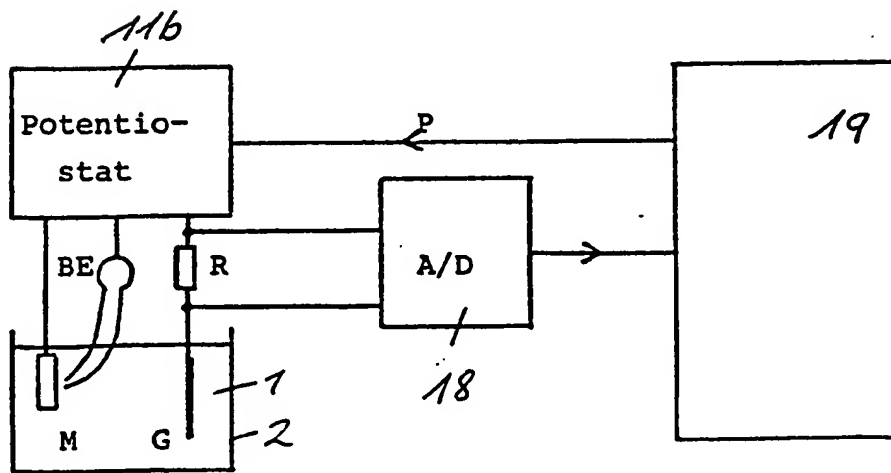


Fig 4

200385

-15-

3511706

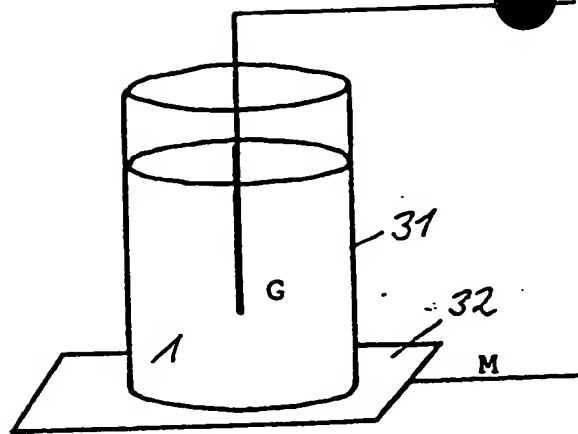


Fig 5

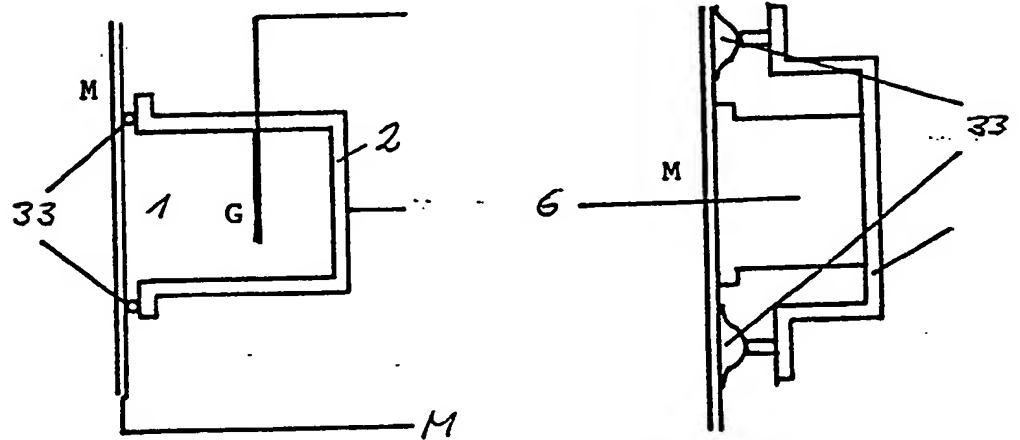


Fig 6a

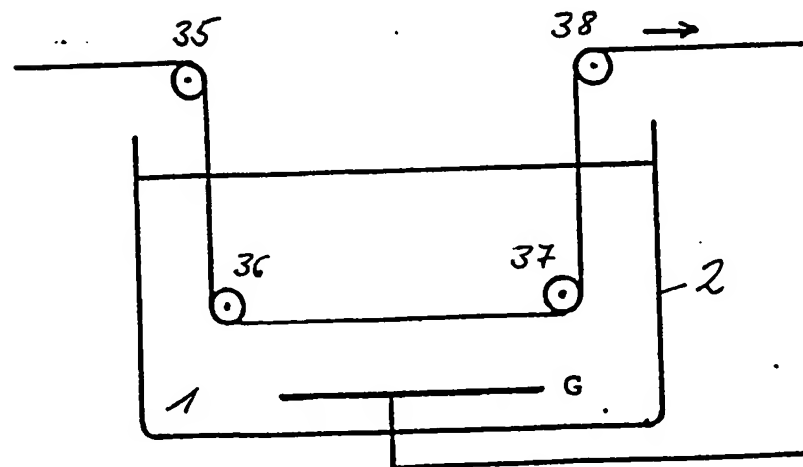


Fig. 7

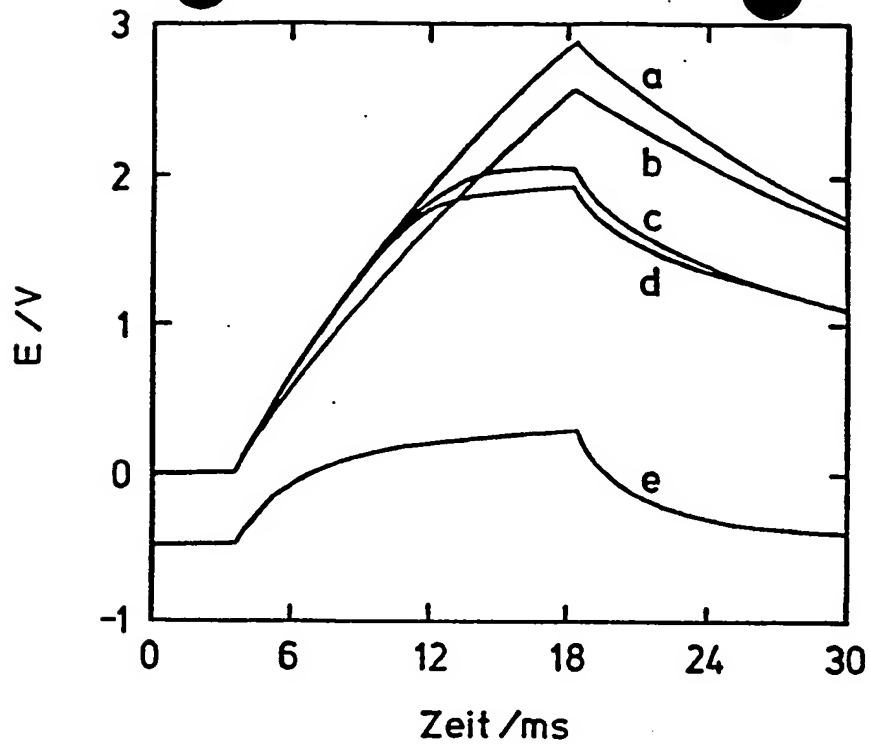


Fig 8

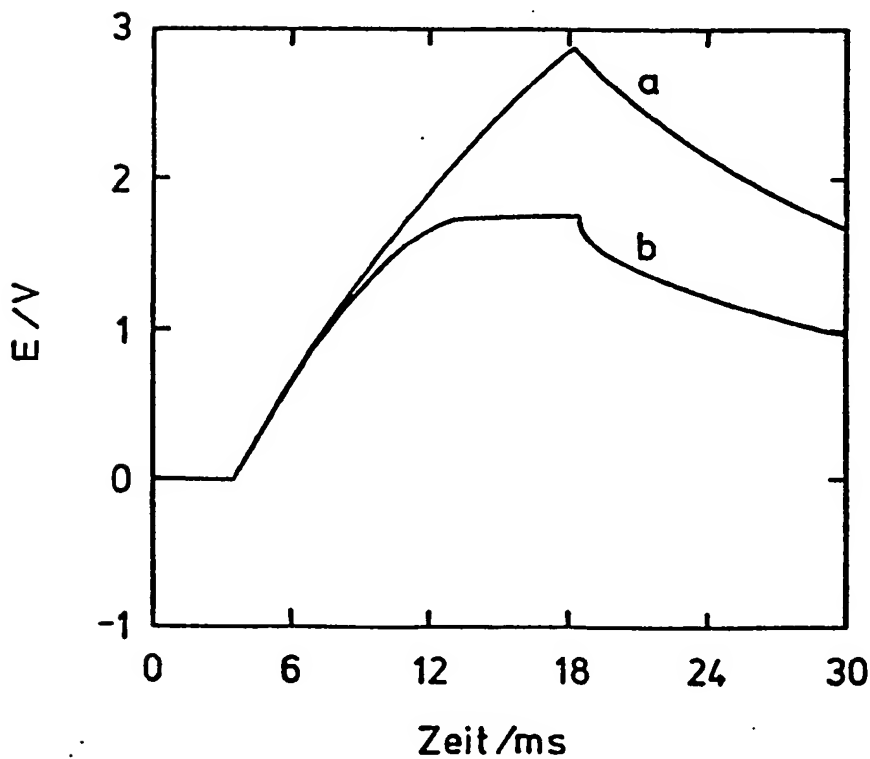


Fig 9